

金钗石斛茎的化学成分研究

汪代芳^{1,2}, 俞桂新^{1,2}, 赵宁毅³, 张 婷^{3*}, 徐 红^{1,2*}

1. 上海中医药大学中药研究所, 教育部中药标准化重点实验室, 上海 201203

2. 上海中药标准化研究中心, 上海 201203

3. 上海中医药大学 穆拉德中药现代化研究中心, 上海 201203

摘 要: 目的 对金钗石斛 *Dendrobium nobile* 茎的化学成分进行研究。方法 采用正相及反相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱及制备高效液相色谱等方法进行分离纯化, 根据波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为石斛碱(1)、石斛醚碱(2)、邻苯二甲酸丁酯(3)、松脂素(4)、*N*-反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺(5)、*N*-反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺(穆坪马兜铃酰胺, 6)、*N*-顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺(7)、*N*-反式香豆酰酪胺(8)、*N*-顺式香豆酰酪胺(9)、山药素 III(10)、二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯(11)。结论 化合物 3、5~9 均为首次从该植物中分离获得, 其中化合物 9 为首次从石斛属植物中分离获得。

关键词: 石斛属; 金钗石斛; 酰胺类化合物; *N*-反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺; *N*-顺式香豆酰酪胺

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)08-1492-04

Study on chemical constituents in stems of *Dendrobium nobile*

WANG Dai-fang^{1,2}, CHOU Gui-xin^{1,2}, ZHAO Ning-yi³, ZHANG Ting³, XU Hong^{1,2}

1. Key Laboratory for Standardization of Chinese Medicines, Ministry of Education, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Shanghai Research and Development Center for Standardization of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

3. Murad Research Center for Modernized Chinese Medicine, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Key words: *Dendrobium* Sw.; *Dendrobium nobile* Lindl.; amides; *N*-trans-feruloyltyramine; *N*-cis-*p*-coumaroyltyramine

金钗石斛 *Dendrobium nobile* Lindl. 又名金钗石、扁金钗、扁黄草、扁草、黄草, 为兰科(Orchidaceae)石斛属 *Dendrobium* Sw. 多年生附生草本植物, 是历版中国药典收载的中药石斛的基源植物之一, 也是黄草类石斛的主要来源植物。始载于《神农本草经》, 被列为上品, 性寒、味甘; 具有清热养阴、生津益胃、润肺止咳等功效; 用于热病伤津、口干烦渴、病后虚热、目暗不明等症^[1-2]。金钗石斛主要含有生物碱、倍半萜、联苄、茋酮、菲、多糖等多种类型的化学成分^[3-7]。本实验对贵州赤水产金钗石斛茎的 95%乙醇提取物进行了系统的化学成分研究, 得到 11 个化合物, 分别鉴定为石斛碱(dendrobine, 1)、石斛醚碱(dendroxine, 2)、邻苯二甲酸丁酯(dibutylphthalate, 3)、松脂素(pinoresinol,

4)、*N*-反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺(*N*-trans-cinnamoyltyramine, 5)、*N*-反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺(穆坪马兜铃酰胺, *N*-trans-feruloyltyramine, 6)、*N*-顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺(*N*-cis-feruloyltyramine, 7)、*N*-反式香豆酰酪胺(*N*-trans-*p*-coumaroyltyramine, 8)、*N*-顺式香豆酰酪胺(*N*-cis-*p*-coumaroyltyramine, 9)、山药素 III(batatasin III, 10)、二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯(dihydroconiferyl dihydro-*p*-coumarate, 11)。其中化合物 3、5~9 均为首次从该植物中分离得到, 化合物 9 为首次从石斛属植物中分离得到。

1 仪器与材料

AV-400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Finnigan LCQ DECA XP 质谱仪(美国 Thermo Fisher

收稿日期: 2012-03-22

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(81001631); 上海市自然科学基金(09ZR1429500)

作者简介: 汪代芳(1987—), 硕士研究生, 从事中药的活性成分与质量评价研究。Tel: (021)51322534 E-mail: wdfscsh@163.com

*通讯作者 张 婷 Tel: (021)51322534 E-mail: zhtcpu@163.com

徐 红 Tel: (021)52322506 E-mail: xuhongtcm@yahoo.com.cn

网络出版时间: 2012-07-06 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120706.1739.011.html>

Scientific 公司); Agilent 1100 Series 高效液相色谱系统 (安捷伦科技有限公司); Dr Flash II Flash System (上海利穗化工科技有限公司); ODS (40~75 μm , 日本富士公司); Sephadex LH-20 (瑞典 GE 公司); 氘代试剂 (美国 CIL 公司); 柱色谱硅胶 (200~300, 300~400 目)、薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工厂); 乙腈、甲醇 (色谱纯, Honeywell 公司); 其余试剂均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。

金钗石斛药材于 2010 年 10 月采自贵州省赤水县, 由上海中医药大学张婷副研究员鉴定为兰科石斛属植物金钗石斛 *Dendrobium nobile* Lindl. 的茎, 凭证标本存放于上海中医药大学。

2 提取与分离

金钗石斛干燥茎 5.9 kg, 切碎后用 95% 工业乙醇加热回流提取 4 次 (50 L $\times$ 2 h), 合并提取液, 减压回收乙醇得浸膏约为 530 g。浸膏经 2% 盐酸水溶液混悬, 酸水层用氢氧化钠调节 pH 值为 11, 然后用二氯甲烷萃取得二氯甲烷部位 (14.4 g)。酸水不溶物洗至中性, 依次用石油醚 (60~90 $^{\circ}\text{C}$)、醋酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取, 分别得到石油醚部位 (56.3 g)、醋酸乙酯部位 (37.9 g)、正丁醇部位 (30.5 g)。二氯甲烷部位经中压 Flash ODS 柱色谱, 甲醇-水 (2:1) 系统洗脱, 薄层色谱检测, 得到 4 个组分 (Fr. 1~4)。Fr. 3 先后经 Sephadex LH-20 柱色谱以甲醇-水 (8:2) 系统洗脱, 硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯系统 (25:1, 20:1, 15:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **1** (935.3 mg) 和 **2** (5.3 mg)。Fr. 1 经反复硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (10:1, 8:1, 5:1) 系统梯度洗脱, 得到化合物 **3** (2.3 mg)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (19:1, 9:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1) 系统梯度洗脱, 所得各流分再分别经 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 系统洗脱和 ODS 柱色谱以甲醇-水 (3:7, 7:3) 系统梯度洗脱, 最后采用 HPLC 以乙腈-水 (3:7, 2:3, 1:1) 制备分离, 得到化合物 **4** (1.6 mg)、**5** (2.8 mg)、**6** (3.4 mg)、**7** (3.1 mg)、**8** (4.2 mg)、**9** (2.1 mg)、**10** (3.7 mg) 和 **11** (9.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色晶体 (石油醚-醋酸乙酯), Dragendorff 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 264 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.87 (1H, dd, $J=5.5$,

3.0 Hz, H-3), 3.17 (1H, t, $J=8.7$ Hz, H-11a), 2.71 (1H, t, $J=8.7$ Hz, H-11b), 2.68 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-2), 2.52 (3H, s, H-16), 2.47 (1H, t, $J=5.4$ Hz, H-5), 2.38 (1H, t, $J=8.7$ Hz, H-9), 2.14 (1H, m, H-7), 2.12 (1H, m, H-4), 2.09 (1H, m, H-7), 2.03 (1H, m, H-6), 1.87 (1H, m, H-8), 1.82 (1H, m, H-12), 1.57 (1H, m, H-8), 1.40 (3H, s, H-10), 0.99 (3H, d, $J=2.9$ Hz, H-13), 0.98 (3H, d, $J=2.9$ Hz, H-14)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为石斛碱。

化合物 **2**: 白色方晶 (二氯甲烷), Dragendorff 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 292 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.27 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-3), 3.89 (1H, m, H-17b), 3.80 (1H, m, H-17a), 3.19 (1H, m, H-4), 3.02 (2H, m, H-16), 2.80 (1H, dd, $J=9.8, 7.2$ Hz, H-11b), 2.48 (1H, dd, $J=7.0, 4.2$ Hz, H-5), 2.22 (1H, m, H-11a), 2.10 (2H, m, H-8), 2.02 (1H, m, H-6), 1.88 (1H, m, H-12), 1.74 (2H, m, H-7), 1.54 (1H, m, H-9), 1.25 (3H, s, H-10), 1.02 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-14), 0.93 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 178.3 (15-C=O), 103.4 (C-2), 80.7 (C-3), 77.2 (C-17), 64.8 (C-1), 55.9 (C-16), 53.9 (C-5), 53.5 (C-11), 51.7 (C-9), 43.3 (C-6), 42.2 (C-4), 31.6 (C-12), 30.8 (C-8), 27.7 (C-7), 24.4 (C-10), 21.2 (C-14), 21.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为石斛醚碱。

化合物 **3**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 279 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, H-4, 5), 4.31 (4H, t, $J=6.7$ Hz, H-1', 1''), 1.71 (4H, quintet, $J=7.2$ Hz, H-2', 2''), 1.44 (4H, sextet, $J=7.4$ Hz, H-3', 3''), 0.96 (6H, t, $J=7.4$ Hz, H-4', 4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (COO-), 132.3 (C-1, 2), 130.9 (C-4, 5), 128.8 (C-3, 6), 65.6 (C-1', 1''), 30.6 (C-2', 2''), 19.2 (C-3', 3''), 13.7 (C-4', 4'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为邻苯二甲酸丁酯。

化合物 **4**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 359 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.90 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.88 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, $J=8.2, 1.6$ Hz, H-6, 6'), 5.59 (2H, brs, 4, 4'-OH), 4.74 (2H, d, $J=4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, dd, $J=9.1, 6.9$ Hz, H-9, 9'), 3.89 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.87 (2H, dd, $J=9.2, 5.6$ Hz, H-9, 9'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.7 (C-3,

3'), 145.2 (C-4, 4'), 132.9 (C-1, 1'), 119.0 (H-6, 6'), 114.3 (C-5, 5'), 108.6 (C-2, 2'), 85.9 (C-7, 7'), 71.7 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH₃), 54.2 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为松脂素。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 268 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.62 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7'), 7.48 (2H, m, H-2', 6'), 7.36 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.09 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.78 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.31 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8'), 3.62 (2H, q, J = 6.8 Hz, H-8), 2.82 (2H, t, J = 6.9 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 165.9 (C-9'), 154.4 (C-4), 141.1 (C-7'), 134.8 (C-1'), 130.8 (C-1), 129.9 (C-2, 6), 129.7 (C-4'), 128.8 (C-3', 5'), 127.8 (C-2', 6'), 120.6 (C-8'), 115.6 (C-3, 5), 40.9 (C-8), 34.8 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[12-13], 故鉴定化合物 **5** 为 *N*-反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **6**: 浅黄色粉末, ESI-MS m/z : 314 [M+H]⁺, 312 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.12 (1H, s, 4-OH), 7.93 (1H, s, 4'-OH), 7.43 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7'), 7.15 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 7.05 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 7.03 (1H, dd, J = 8.3, 1.8 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.75 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.48 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8'), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.48 (2H, q, J = 6.7 Hz, H-8), 2.74 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 166.3 (C-9'), 156.7 (C-4), 149.1 (C-4'), 148.6 (C-3'), 140.3 (C-7'), 131.2 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 128.3 (C-1'), 122.5 (C-6'), 120.1 (C-8'), 116.1 (C-3, 5, 5'), 111.2 (C-2'), 56.2 (3'-OCH₃), 41.9 (C-8), 35.8 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 *N*-反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **7**: 浅黄色粉末, ESI-MS m/z : 314 [M+H]⁺, 312 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.13 (1H, brs, 4-OH), 7.85 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 7.82 (1H, brs, 4'-OH), 7.18 (1H, brs, -NH), 7.09 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6'), 7.02 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.76 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.73 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.53 (1H, d, J = 12.9 Hz, H-7'), 5.81 (1H, d, J = 12.9 Hz, H-8'), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.42 (2H, q, J = 6.2 Hz, H-8), 2.73 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 167.3 (C-9'), 156.7 (C-4), 148.2 (C-4'), 147.7 (C-3'), 137.9 (C-7'), 131.1 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 128.5 (C-1'), 125.4

(C-6'), 122.2 (C-8'), 116.0 (C-3, 5), 115.2 (C-5'), 114.5 (C-2'), 56.2 (3'-OCH₃), 41.8 (C-8), 35.6 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 *N*-顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 284 [M+H]⁺, 282 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.69 (1H, s, 4-OH), 8.10 (1H, s, 4'-OH), 7.45 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7'), 7.41 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 7.16 (1H, brs, -NH), 7.05 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.84 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, d, J = 6.6 Hz, H-2, 6), 6.46 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8'), 3.47 (2H, q, J = 6.6 Hz, H-8), 2.73 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 166.3 (C-9'), 159.6 (C-4'), 156.7 (C-4), 140.0 (C-7'), 131.2 (C-1), 130.5 (C-2', 6'), 130.1 (C-2, 6), 127.9 (C-1'), 119.8 (C-8'), 116.5 (C-3', 5'), 116.1 (C-3, 5), 41.9 (C-8), 35.8 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[14-15], 故鉴定化合物 **8** 为 *N*-反式香豆酰酪胺。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 284 [M+H]⁺, 282 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.55 (1H, brs, 4-OH), 8.10 (1H, brs, 4'-OH), 7.66 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 7.13 (1H, brs, -NH), 7.02 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.78 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.74 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.53 (1H, d, J = 12.8 Hz, H-8'), 5.80 (1H, d, J = 12.8 Hz, H-7'), 3.43 (2H, q, J = 6.3 Hz, H-8), 2.70 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 167.2 (C-9'), 158.7 (C-4'), 156.7 (C-4), 137.4 (C-7'), 132.9 (C-2', 6'), 131.1 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 128.1 (C-1'), 122.2 (C-8'), 116.0 (C-3', 5'), 115.6 (C-3, 5), 41.7 (C-8), 35.5 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为 *N*-顺式香豆酰酪胺。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 245 [M+H]⁺, 243 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.15 (1H, t, J = 8.6 Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6'), 6.67 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-4'), 6.66 (1H, s, H-2'), 6.33 (1H, s, H-6), 6.25 (2H, d, J = 2.2 Hz, H-2, 4), 4.66 (2H, brs, 3, 3'-OH), 3.76 (3H, s, 5-OCH₃), 2.84 (4H, m, -CH₂CH₂-); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 160.9 (C-5), 156.5 (C-3), 155.5 (C-3'), 144.4 (C-1), 143.6 (C-1'), 129.6 (C-5'), 121.0 (C-6'), 115.5 (C-2'), 112.9 (C-4'), 107.9 (C-2), 106.8 (C-6), 99.1 (C-4), 55.3 (5-OCH₃), 37.7 (-CH₂-), 37.4 (-CH₂-)。

以上数据与文献报道一致^[17-18], 故鉴定化合物 **10** 为山药素 III。

化合物 **11**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 353 $[M+Na]^+$, 331 $[M+H]^+$, 329 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.08 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.85 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.77 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.68 (1H, brs, H-2), 6.66 (1H, brs, H-6), 4.11 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-9), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 2.91 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-7'), 2.63 (2H, t, J = 7.8 Hz, H-8'), 2.59 (2H, t, J = 7.7 Hz, H-7), 1.92 (2H, q, J = 7.8 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 173.3 (C-9'), 154.1 (C-4'), 146.4 (C-3), 143.7 (C-4), 133.1 (C-1), 132.4 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 120.9 (C-6), 115.3 (C-3', 5'), 114.3 (C-5), 110.9 (C-2), 63.9 (C-9), 55.8 (3-OCH₃), 36.2 (C-8'), 31.7 (C-7), 30.4 (C-8), 30.1 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为二氢松柏醇二氢对羟基桂皮酸酯。

4 讨论

金钗石斛药用历史悠久, 由于其生长条件特殊, 资源极其匮乏, 为国家保护的珍稀濒危植物品种, 且属于进化高等的单子叶植物, 次生代谢产物的类型复杂多样, 一直以来是研究者关注的热点。本实验对金钗石斛茎的 95%乙醇提取物进行化学成分研究, 从该植物中首次分离 5 个酰胺类化合物 (**5**~**8**、**9**), 其中化合物 **6** 和 **7**, **8** 和 **9** 分别互为顺反异构体。曾经从铁皮石斛中分离得到了 4 个酰胺类化合物^[12, 15], 石斛属其他植物尚未见报道, 此类成分有抗氧化、抗炎、抑制 NO 生成和抑制 α -葡萄糖苷酶的活性^[20-22], 其在石斛属植物中的分布情况和生源合成途径有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 管志斌, 李再林, 里 二. 珍稀名贵中药——金钗石斛 [J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(4): 36-37.
- [3] Zhang X, Liu H W, Gao H, *et al.* Nine new sesquiterpenes from *Dendrobium nobile* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90(12): 2386-2394.
- [4] Ye Q H, Zhao W M. New alloaromadendrane, cadinene and cyclocopacamphane type sesquiterpene derivatives and bibenzyls from *Dendrobium nobile* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(8): 723-729.
- [5] Zhang X, Xu J K, Wang J, *et al.* Bioactive bibenzyl derivatives and fluorenones from *Dendrobium nobile* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(1): 24-28.
- [6] Zhang X, Tu F J, Yu H Y, *et al.* Copacamphane,

- microtoxane and cyclocopacamphane sesquiterpenes from *Dendrobium nobile* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(6): 854-857.
- [7] Luo A X, He X J, Zhou S D, *et al.* Purification, composition analysis and antioxidant activity of the polysaccharides from *Dendrobium nobile* Lindl. [J]. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 1014-1019.
- [8] Cassayre J, Zard S Z. A short synthesis of (-)-dendrobine. Some observations on the nickel mediated radical cyclisation and on the Pauson-Khand reaction [J]. *J Organometal Chem*, 2001, 624(1/2): 316-326.
- [9] Okamoto T, Natsume M, Onaka T, *et al.* The structure of dendroxine. The third alkaloid from *Dendrobium nobile* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1966, 14(6): 672-675.
- [10] Li J T, Yin B L, Liu Y, *et al.* Mono-aromatic constituents of *Dendrobium longicornu* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(2): 234-236.
- [11] Zhang X, Xu J K, Wang N L, *et al.* Antioxidant phenanthrenes and lignans from *Dendrobium nobile* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2008, 17(4): 314-318.
- [12] 管慧娟, 张 雪, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [13] 杨光忠, 赵 松, 李援朝. 红丝线化学成分的研究 [J]. 药学报, 2002, 37(6): 437-439.
- [14] Ee G C L, Lim C M, Lim C K, *et al.* Alkaloids from *Piper sarmentosum* and *Piper nigrum* [J]. *Nat Prod Res*, 2009, 23(15): 1416-1423.
- [15] 李 燕, 王春兰, 王芳菲, 等. 铁皮石斛中的酚酸类及二氢黄酮类成分 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(13): 975-979.
- [16] Yang B Y, Xia Y G, Chen D, *et al.* Chemical constituents from the flower of *Datura metel* [J]. 中国天然药物, 2010, 8(6): 429-432.
- [17] Leong Y W, Kang C C, Harrison L J, *et al.* Phenanthrenes, dihydrophenanthrenes and bibenzyls from the orchid *Bulbophyllum vaginatum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(1): 157-165.
- [18] 毕志明, 周小琴, 王峥涛, 等. 云南石仙桃中一个新的菲类化合物 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(8): 576-577.
- [19] Zhang X, Gao H, Wang N L, *et al.* Phenolic components from *Dendrobium nobile* [J]. 中草药, 2006, 37(5): 652-655.
- [20] Al-Taweel A M, Perveen S, El-Shafae A M, *et al.* Bioactive phenolic amides from *Celtis africana* [J]. *Molecules*, 2012, 17(3): 2675-2682.
- [21] Yokozawa T, Tanaka T, Kimura T. Examination of the nitric oxide production-suppressing component in *Tinospora tuberculata* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2001, 24(10): 1153-1156.
- [22] Fan P, Terrier L, Hay A E, *et al.* Antioxidant and enzyme inhibition activities and chemical profiles of *Polygonum sachalinensis* F. Schmidt. ex Maxim. (Polygonaceae) [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(2): 124-131.